

特開平11-329423

(43) 公開日 平成11年(1999)11月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	A
B 2 2 F 1/02		B 2 2 F 1/02	A
	9/04		C
C 2 2 C 19/00		C 2 2 C 19/00	F
H 0 1 M 4/24		H 0 1 M 4/24	J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-71583	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年(1999)3月17日	(72) 発明者	栗林 幸弘 福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-88185	(72) 発明者	石井 政利 福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(32) 優先日	平10(1998)3月17日	(72) 発明者	島 聡 福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 奥山 尚男 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金粉末及び水素吸蔵合金電極

(57) 【要約】

【課題】 初期特性及び寿命に優れ、かつ取り扱い性に優れたニッケル水素吸蔵合金二次電池用の負電極を提供する。

【解決手段】 表面改質されていない主相と、酸性溶液によって可溶性材料が除去されて作られた、主相よりN i リッチな層と、縮合リン酸処理により最表面がPで覆われた層とを含む水素吸蔵合金粉末を提供する。また、この水素吸蔵合金粉末を用いてなる水素吸蔵合金電極を提供する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面改質されていない主相と、主相よりNiリッチな層と、Pで覆われた層とを、順次に内から外に配する内部構造を有する水素吸蔵合金粉末。

【請求項2】表面改質されていない主相と、酸性溶液によって可溶性材料が除去されて作られた、主相よりNiリッチな層と、縮合リン酸処理により最表面がPで覆われた層を含む請求項1に記載の水素吸蔵合金粉末。

【請求項3】上記表面改質されていない主相が、一般式 $(La)_xR_{1-x}(Ni)_bM_b$ （式中、Rは、La以外の希土類金属から選ばれる少なくとも一種であり、Mは、Mn、Al、Co、Ti、Fe、Zrからなる一群から選ばれる少なくとも一種である。x、a及びbは、それぞれ正の数であり、xは、0.2～1であり、bは、 $0 < b \leq 2.0$ であり、 $a+b$ は、4.0～6.0である。）で表される請求項1または請求項2に記載の水素吸蔵合金粉末。

【請求項4】上記Pで覆われた層の厚さが1nm～50nm、上記Niリッチな層の厚さが25nm～100nmである請求項1～3のいずれかに記載の水素吸蔵合金粉末。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の水素吸蔵合金粉末を用いてなる水素吸蔵合金電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にニッケル水素二次電池の負電極に用いたときに初期特性、及び寿命が良好な電極となる水素吸蔵合金粉末を製造する方法、及び、得られた水素吸蔵合金粉末を用いた電極に関する。

【0002】

【従来の技術】水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金が発見されて以来、それは、水素貯蔵手段にとどまらず電池等にも応用されているが、特にアルカリ二次電池は既に実用化されており、用いる水素吸蔵合金も、次々に高容量化及び長寿命化が図れてきた。即ち、当初に検討されたCaCu₅型結晶構造を有するLaNi₅合金は、Laの一部を、Ce、Pr、Ndその他の希土類元素に置換し、Niの一部をAl、Co、Mn等の金属元素で置換することによって高容量化及び長寿命化が図られてきた。

【0003】ところが、このような水素吸蔵合金を電池用電極として用いた場合には、電池の高容量化や長寿命化は図れるものの初期特性が低下する。初期活性は、一般に、最大容量に達するまでの充放電サイクルの数で表わされ、サイクル数が少ないほど初期特性が高いとされる。通常、初期特性は、1サイクル目の容量で評価される。しかしながら、初期特性の低い電池を密閉化した場合には、正極と負極のバランスが崩れ、容量や寿命を低下させるという欠点があった。上記の欠点を解決するために、従来から水素吸蔵合金を酸やアルカリで処理する

ことが行われてきた。しかしながら、アルカリ処理は、処理条件を高濃度かつ高温にする必要があるのみならず、処理後の水洗も困難となるうえ、処理後の水素吸蔵合金に組成変化を生じさせるので、電池用負電極の製造が煩雑になるという欠点があった。また、酸処理の場合には、寿命は改善されるものの、初期特性、高率放電特性（ハイレート特性）について、実用の域に達しないという欠点があった。また、これらの処理では、合金の改質層（Niリッチ層）の厚みが厚くなり、主相との界面で割れが生じ、剥がれることになり、電池内圧が上昇する原因となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、初期特性及び寿命に優れ、かつ高率放電特性に優れたニッケル水素吸蔵合金二次電池用の負電極を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の欠点を解決するために、負電極用水素吸蔵合金粉末及びその製造方法について鋭意検討した結果、水素吸蔵合金粉末を酸性溶液で処理することにより、合金表面に形成された酸化物層や水酸化物層が除去され、また合金表面が主相より高Ni濃度であるNiリッチになるため、未処理の場合に比べて電極作製後の充放電による初期活性化が容易になり、初期活性化効果が高まる結果、電池性能が向上することを見出した。さらに、粉碎した水素吸蔵合金を縮合リン酸／又はフィチン酸を含む溶液で処理する工程を加えることにより、活性化された表面が酸化させることがなくなり、ゆえに、保存性及び取り扱い性に優れた水素吸蔵合金粉末を、簡便に製造することが出来るとともに、それをニッケル水素吸蔵合金電池の負電極に使用した場合には、電池の容量や寿命を低下させることもなく、初期特性を向上させることができることを見出した。具体的には、粉碎などにより得た水素吸蔵合金粉末を、有機酸又はその塩等によって処理した後、1分子中のリン原子の数が2～20である縮合リン酸及び／又はフィチン酸を含む溶液を用いて処理する工程を含む水素吸蔵合金粉末の製造方法によって、上記目的を達成した。

【0006】本発明者らは、上記縮合リン酸による処理についてさらに検討したところ、酸処理による改質層（Niリッチ層）と縮合リン酸による処理によるPで覆われた層に最適な厚みがあることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、表面改質されていない主相と、酸性溶液によって可溶性材料が除去されて作られた、主相よりNiリッチな層と、縮合リン酸処理により最表面がPリッチな層との三層を含む水素吸蔵合金粉末を提供する。また、本発明は、この水素吸蔵合金粉末を用いてなる水素吸蔵合金電極を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明で使用する水素吸蔵合金は特に限定されるものでなく、負極に用いられる公知の水素吸蔵合金の中から適宜選択して用いることができるが、特に電池とした場合のサイクル寿命を良好とする観点及びNiリッチ層を得る目的から、MmNi₅系の水素吸蔵合金を用いることが好ましい。ここで、Mmは、La、Ce、Pr及びNd等の希土類元素の混合物からなるミッシュメタルと呼ばれるものである。その中でもLaを主成分として、Ce、Pr、Ndから一種以上選ばれれば良い。

【0008】MmNi₅系の水素吸蔵合金は、サイクル寿命を良好とする観点から、Niの一部がCoで置換されると共に、Alによって置換されたものであることが好ましく、さらにMnで置換されたものであることが好ましい。具体的には、一般式(La)_xR_{1-x}(Ni)₅M_bで表される。式中、Rは、La以外の希土類金属、特に好ましくは、Ce、Pr、Ndからなる一群から選ばれる少なくとも一種であり、Mは、Mn、Al、Co、Ti、Fe、Zrからなる一群から選ばれる少なくとも一種である。x、a及びbは、それぞれ正の数であり、xは、0.2~1であり、bは、0<b≤2.0であり、a+bは、4.0~6.0である。

【0009】本発明においては、例えば、前記した組成の金属元素の混合物を、真空下、またはアルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気化下で公知の高周波誘導炉等を用いて溶解することにより水素吸蔵合金を得、これを、ボールミル、ジェットミル、ペルベライザー等を用いて粉碎して粉末とした後、酸性溶液で処理し、次いで縮合リン酸及び／又はフィチン酸を含む溶液で処理し、必要に応じて水洗した後乾燥することにより、本発明の水素吸蔵合金粉末を得ることができる。

【0010】水素吸蔵合金粉末は、平均粒径5~50μm、特に15~50μmの粉末を用いることが好ましい。また、上記粉碎により得られる水素吸蔵合金の他に、本発明では急冷法により得られた水素吸蔵合金粉末を使用してもよい。例えば、ロール急冷、アトマイズ法等により得られた水素吸蔵合金粉末である。

【0011】本発明で用いる酸性溶液には、無機酸又は有機酸若しくはその塩を含む溶液が挙げられるが、好ましくは、その有機酸若しくはその塩である。本発明で用いる有機酸は、ギ酸、クエン酸、グリコール酸等のカルボン酸、スルホン酸、スルフェン酸、スルフィン酸等が好ましく、その中でも、スルホン酸(R'-SO₃H)、スルフェン酸(R''-SOH、具体例としては、アントラキノーン-1-スルフェン酸、トリプチセン-1-スルフェン酸、1-メチルウラシル-4-スルフェン酸等)、スルフィン酸(R'''-SO₂H)がより好ましい。R'、R''、R'''は、各々独立に一価の脂肪族炭化水素基(好ましく炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~10)、芳香族炭化水素基、アミノ基等であり、

これらは、カルボキシ、アミノ基、水酸基等の親水基で置換されていてもよい。具体的には、好ましくは、スルファミン酸、スルファニル酸、スルファミノ安息香酸、スルホサリチル酸、スルホ安息香酸、スルホ酢酸のうちから選択することができるが、少なくとも一種を使用することが望ましい。その中でも、好ましくは、スルホサリチル酸、スルファミン酸、スルホ酢酸である。特に、5-スルホサリチル酸、2-ハイドロキシースルホ安息香酸が好ましい。また、本発明で用いる有機酸の塩としては、Na、K、Ca等の塩が挙げられ、好ましくは、スルホサリチル酸、スルファミン酸、スルホ酢酸のNa、K、Ca塩である。本発明で用いる有機酸の塩は、一種または二種以上を混合して使用できる。これらの有機酸は、置換基の位置に関係なく用いることができる(即ち、異性体を含む。)。有機酸又はその塩の溶解に用いる溶媒としては、水、エタノール等のアルコール類、エーテル類、アセトン等のケトン類が挙げられ、単独又は混合して用いられる。好ましくは、水溶液の状態である。本発明で用いる酸性溶液は、特に有機酸またはその塩を含む溶液が挙げられるが、両方を併用する態様もある。無機酸としては、リン酸等が挙げられる。

【0012】有機酸又はその塩の使用量は合金100重量部に対し、0.01~30重量部とすることが好ましく、さらには、0.5~10重量部用いるとよい。30重量部を超えると初期特性は改善されるが到達容量が低下する場合があります。0.01重量部未満では処理効果が発揮できない場合がある。無機酸の使用量は、合金100重量部に対し、0.01~30重量部とすることが好ましい。更に好ましくは、0.5~10重量部である。

【0013】Niリッチ層とは、特に合金表面において改質層が下記であることをいう。酸性溶液の処理による改質層(Niリッチな層)の厚みは25nm~100nmが好ましく、特に30~60nmとすることが好ましい。25nm未満では、未処理と変わらず初期特性が低い傾向があり、100nmをこえると電池寿命が低下する傾向がある。

【0014】本発明で使用する縮合リン酸には、一般式H_{n+2}P_nO_{3n+1}で表される、正リン酸が鎖状に縮合してできたポリリン酸、及び、一般式(HPO₃)_mで表される、正リン酸が環状に縮合してできたポリメタリン酸が包含される(式中、n、mは、それぞれ2~20の整数を表す。)。本発明においては、これらのうち、特に、一分子中のリン原子の数が2~20のものを使用するが、特にリン原子の数が2~10の縮合リン酸が好ましい。nが1であるH₃PO₄を用いると、初期活性化が少しは良くなるものの、保存特性のみならず取り扱い性が悪く酸化しやすいので到達容量も低くなる。また、n、mが21より大きいと水素の吸蔵放出反応が阻害されるので、水素吸蔵量が減少する。縮合リン酸に用いるとし

ては、水、アルコール（好ましくは炭素数1～5）、トルエンのような芳香族炭化水素系溶媒、及びアセトン等のケトン類等を使用することができる。また、水とアルコール、アセトンとトルエン等の混合溶媒を使用してもよい。

【0015】本発明においては、これらの縮合リン酸を混合して用いても良く、さらに、これらと共に、又はこれらの縮合リン酸に代えてフィチン酸を使用することもできる。フィチン酸を溶解する溶媒としては、水、アルコール（好ましくは炭素数1～5）、トルエンのような芳香族炭化水素系溶媒、及びアセトン等のケトン類等を使用することができる。また、水とアルコール、アセトンとトルエン等の混合溶媒を使用してもよい。

【0016】また、処理浴中の縮合リン酸／フィチン酸の使用量は、処理する水素吸蔵合金100重量部に対し、約0.01～10重量部（約0.01～10重量％）とすることが好ましく、特に約0.1～1重量部とすることが好ましい。0.01重量部未満では、合金表面が酸化し保存性が低下する傾向があり、10重量部をこえると初期特性が低下する傾向がある。

【0017】本発明における酸性溶液による処理方法、及び縮合リン酸を含む溶液での処理方法は、特に限定されるものではなく、水素吸蔵合金を上記の溶液に浸漬する方法等の公知の方法を用いて行えば良いが、処理を良好に行う観点から、粉碎して粉末とした水素吸蔵合金を処理溶液に浸漬することが好ましく、特に攪拌した場合には、得られた粉末を用いた電極の初期活性をさらに良好とすることができる。

【0018】本発明で用いた酸性溶液の処理温度は室温～100℃とすることが好ましく、また、縮合リン酸及び／又はフィチン酸で処理する場合には、室温～130℃とすることが望ましい。必要ならば、密閉容器で10 kgf/cm²以下の加圧条件下で処理を行っても良い。高温で、又は冷却して処理を行うことは、工業的に生産するための設備コストがかかり過ぎるので経済的でない。特に、冷却して処理を行うと処理時間が長くなり過ぎるので実用的ではない。処理時間は何れの処理においても0.1～10時間であり、温度が高い場合は短く、低い場合には時間を長くするように適宜調節すれば良い。

【0019】Pで覆われた層とは特に合金最表面に存在する。Pで覆われた層の厚みは、1 nm～50 nmが好ましく、特に10 nm～30 nmが好ましい。1 nm未満では、合金表面が酸化し、保存性が低下する傾向があり、50 nmをこえると、活性化が低下する傾向がある。

【0020】本発明は、表面改質されていない主相と、酸性溶液によって、Al、Mn、希土類元素（RE）の順に可溶性材料が除去されて作られたNiリッチな層と、縮合リン酸処理により最表面がPで覆われた層とを

含む水素吸蔵合金粉末を供給する。この構造について、透過型電子顕微鏡（TEM）－エネルギー分散型X線分光器（EDX）等により観察される。粉末を最も単純化すると、三重丸構造として表せる。即ち、中心に主相が存在し、その上にNiリッチ層、最表面にPで覆われた層である三層構造である。Niリッチ層は、特にその層中にNiを60～80重量％、Coを10～20重量％含み、残部がRE、Mn等を含む構成となっていることが望ましい。なお、三重丸構造は本発明の一形態にすぎず、本発明がこれに限定されるものではない。粉末の粒状が球以外では三重丸構造とはならないが、主相よりNiリッチな層、最表面がPで覆われた層を有し、本発明の作用、効果を得られる形態であれば、本発明に含まれる。また、各層の厚さも、処理条件等により同一粒子でも部分によって異なるが、主相よりNiリッチな層、最表面がPで覆われた層を有し、本発明の作用、効果を得られる形態であれば、本発明に含まれる。

【0021】本発明においては、このようにして得られた合金粉末100重量部を、PVA、セルロース類、PTFE、ポリエチレンオキサイド、高分子ラテックス等のバインダー0.1～20重量部にペースト化し、Ni繊維体や発泡Ni等の三次元導電性支持体に充填したり、パンチングメタル等の二次元導電性支持体に圧着する等の公知の方法により、負極を得ることができる。

【0022】本発明の水素吸蔵合金粉末をニッケル水素二次電池の負電極に用いると電池の初期活性が明らかに改善される。これは、酸処理によって水素吸蔵合金の表面にある希土類酸化物が除去されて、活性化された表面にリン化合物が吸着して表面を覆うためである。それによって、当初の好適な表面状態（活性状態）が長期にわたって維持される。

【0023】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。実施例1～3、比較例1～9

Laの20重量％をCeに置換した合金A側（La80重量％、Ce20重量％）を原子比1.0とした場合には、これに対し、B側として、Ni、Co、Mn、Alを、各々が3.80、0.70、0.20及び0.30となるように各元素を秤量し、それらをアルゴン雰囲気下の高周波溶解炉で溶解し、冷却してB/Aが原子比で5.0であるLaNi₅系の水素吸蔵合金を得た。得られた水素吸蔵合金を、1020℃で5時間、アルゴン雰囲気中で熱処理した後、粉碎して、平均粒径が3.2 μmの水素吸蔵合金の粉末を得た。

【0024】得られた粉末を、表1に示す表面処理条件に従い、スルホサリチル酸水溶液に浸漬し、攪拌した。次いで、水洗した後、縮合リン酸又はフィチン酸を含有する処理水溶液と混合し攪拌した。混合比率は、水素吸蔵合金粉末2 kgに対し、処理水溶液を1リットルとし

た。逡過した後乾燥して得られた粉末を電極に用いた電池の特性を評価することによって、本発明の水素吸蔵合金粉末の特性及びそれを用いた本発明の電極の特性を評価した。改質層（Niリッチ層）及び最表面層（P層）の厚みは、それぞれ表面処理条件を調整し、TEM分析により厚みを測定した。また、EDX分析により組成分析を行った。

【0025】開放系電池の作製

得られた粉末を各々2g採取し、3重量%のポリビニルアルコール（平均重合度2000、ケン化度98モル%）水溶液0.5gを各々に加えて混合し、ペーストとした。得られたペーストを、繊維状Ni支持体に塗着して乾燥した後、加圧成形して、厚みが0.5mmの負極を作製した。次いで、酸化ニッケル正極として、公知の方法で作製された焼結式ニッケル正極を用いると共に、セパレータとしてポリプロピレン系不織布、電解液として6規定の水酸化カリウム水溶液を使用し、負極と組み合わせる負極規制の開放型ニッケル-水素二次電池を作製し、下記のようにして初期特性及び初期容量を測定した。

【0026】初期特性、初期容量

これらの電池を、20℃の一定温度下で、180mAで5時間充電する一方、電池電圧が1.0Vとなるまで120mAの電流で放電させるサイクルを繰り返す、1サイクル目の容量を測定して初期活性を評価し、10サイクル目の容量を初期容量として評価した結果を各処理の条件と共に表1に示した。

【0027】高率放電特性

これらの電池を、下記の条件で充放電を行い、高率放電特性を測定した。最初に合金1gあたり30mAで15時間充電を行った後、1時間休止し、合金1gあたり60mAで放電させて、終止電圧が1.0Vに達するまで放電した。次に、1時間休止を置いて、30mAで15時間充電を行ったあと、1時間休止し、150mAで電

池電圧が1Vとなるまで放電させた。そのときの容量を0.5C放電容量とした。同様に300mAで電池容量が1Vとなるまで放電させた容量を1C放電容量とした。

【0028】寿命の評価

初期特性の評価と同条件で容量-サイクル寿命テストを行い、初期特性を100としたときの放電容量の低下率を図2に示した。

【0029】表1、表2の結果より、スルホサリチル酸処理による30~35nm程度の改質が望ましい。また、最表面のP層を形成させるには厚すぎても、薄すぎても期待する効果は得られず、20nm程度が最適であることが判明した。厚ければ厚いほど活性化が低下する。

【0030】水素吸蔵合金をスルホサリチル酸処理することで、サイクル寿命特性が劣化しない程度に、酸化物層が効果的に除去され、合金表面での電気化学的反応を円滑に進行させること。また、活性化を犠牲にすることのない縮合リン酸処理を施すことで、三層を形成させること。かつ、最適な厚みがあり、その厚みが、電池特性に依存することを見出した。

【0031】

【発明の効果】本発明の電極を用いれば、初期特性に優れると共に、サイクル寿命に優れた電池を提供することができる。本発明においては、水素吸蔵合金表面の改良された改質効果によって、高率放電特性、寿命などの特性に優れた水素吸蔵合金電極を得ることができる。

【0032】表1の「リン化合物種類」の欄において、Pと数字の組合せは、該数字のリン原子の数を一分子中に有するポリリン酸を示す。表2の「酸処理後Niリッチ層」の欄の「Ni量」「Co量」は、TEM-EDX分析の結果に基づく。

【0033】

【表1】

	酸 種 類	酸処理での 酸使用量(合金 に対する質量%)	酸処理温度 (℃)	酸処理時間 (分)	リ化合物種類	リ化合物使用量 (合金に対する 質量%)	処理温度 (℃)	処理時間 (分)
比較例1	無し	—	—	—	無し	—	—	—
比較例2	無し	—	—	—	P10	0.5	50	60
比較例3	スルホン酸	1	50	30	無し	—	—	—
実施例1	スルホン酸	1	50	30	P10	0.5	50	60
実施例2	スルホン酸	5	50	30	P10	0.5	50	60
実施例3	スルホン酸	1	50	30	P10	0.5	50	120
実施例4	スルホン酸	8	50	30	P10	0.5	50	120
実施例5	スルホン酸	3	50	30	P2	0.5	50	120
実施例6	スルホン酸	5	60	30	P20	0.5	50	120

【0034】

【表2】

	酸 処 理 後		改 質 層 (Niリッチ層) 厚 み (nm)	最 表 面 (Pで覆われた層) 厚 み (nm)	1サイクル容量 ($\mu\text{Ah/g}$)	10サイクル容量 ($\mu\text{Ah/g}$)	高率放電特性mAh/g	
	Ni量(重量%)	Co量(重量%)					0.5C	1C
比較例 1	—	—	—	—	172	279	138	102
比較例 2	—	—	—	20	179	283	142	108
比較例 3	75	9	30~35	—	195	288	165	138
実施例 1	75	9	30~35	20	260	301	248	217
実施例 2	80	8	50~80	20	261	294	249	222
実施例 3	75	9	30~35	30	258	299	245	211
実施例 4	85	7	80	20	264	280	253	220
実施例 5	75	9	30~35	10	258	297	234	215
実施例 6	77	8	35~40	40	228	292	218	208

【図面の簡単な説明】

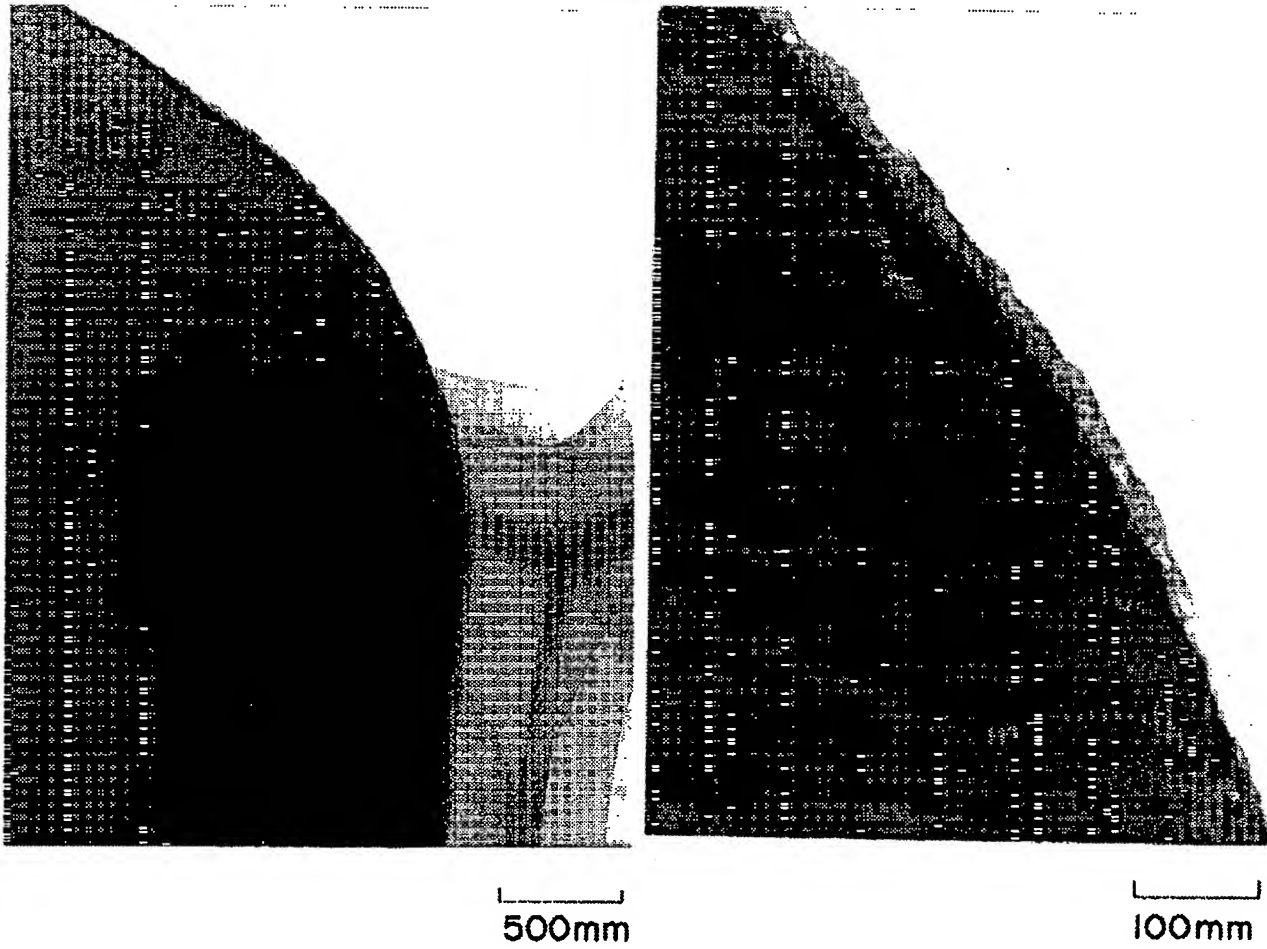
【図1】透過型電子顕微鏡(TEM)－エネルギー分散型X線分光器(EDX)の観察結果を示す。

【図2】透過型電子顕微鏡(TEM)－エネルギー分散型X線分光器(EDX)の観察結果を示す。

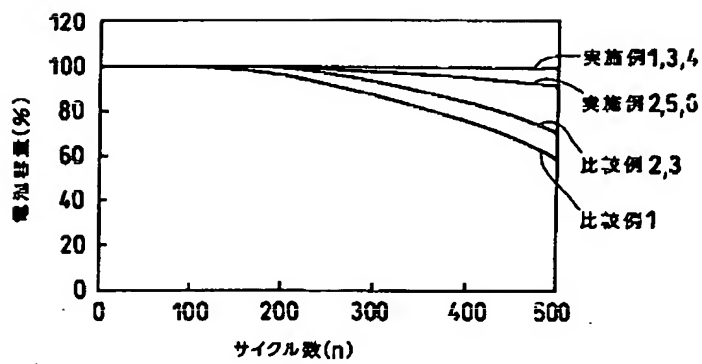
【図3】容量－サイクル寿命テストにおいて、初期特性を100としたときの放電容量の低下率を示す。

【図1】

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 10/30

識別記号

FI

H01M 10/30

Z

BEST AVAILABLE COPY

(72)発明者 須ヶ原 泰人
福井県武生市北府 目1番5号 信越化
学工業株式会社磁性材料研究所内

BEST AVAILABLE COPY